Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Chlorid

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Rudolf Ruegg
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0002

Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Chlorid

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Rudolf Ruegg
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 22. Juni 1937.

Prof. Dr. *H. Zickendraht*

Dekan.

Herrn *Rudolf Ruegg* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 22. Juni 1937 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Chlorid

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Organische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XX, Fasciculus Sextus.

Elektrolysen von Gemischen fettsaurer Salze mit Halogeniden und Nitraten.

1. Einleitung.

In mehreren Abhandlungen[1]) wurde gezeigt, dass die Elektrolyse von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitraten zu einer Reihe von Alkyl-nitraten und Glykol-dinitraten führt, unter denen besonders die synthetischen Produkte mit grösserer Kohlenstoffatomzahl als das Kohlenwasserstoffradikal der Fettsäure auffallen. Wir erinnern hier an das Beispiel der aus der Propionat-Nitrat-Mischelelektrolyse stammenden Stoffe:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + HNO_3 \rightarrow \begin{cases} CH_3 \cdot CH_2 \cdot ONO_2 \\ O_2NO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2 \\ O_2NO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2 \end{cases}$$

Bei der Verfolgung dieser Reaktion unter Verwendung der höheren Homologen der Propionsäure zeigte es sich immer klarer, dass die aus einzelnen Fettsäuren bei der Elektrolyse reichlich entstehenden Alkene die Zwischenstufen der Synthese sind, die völlig unabhängig von der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese verläuft und beispielsweise im Falle der n-Butyrat-Nitrat-Elektrolyse zu Stoffen mit verzweigten Ketten führt, deren Bildung nur durch das Dazwischentreten von Propylen verständlich wird.

---

[1]) *Fr. Fichter, W. Siegrist* und *H. Buess*, Helv. **18**, 18 (1935); *Fr. Fichter* und *Fritz Metz*, Helv. **18**, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936).

Da nun den Alkenen unter gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen unter 100° die Fähigkeit zu derartigen Synthesen abgeht, so lag es nahe, eine besondere Aktivierung[1]) an der Anodenoberfläche anzunehmen, wie dies für eine Reihe von organischen Anodenreaktionen im Vergleich mit den entsprechenden rein chemischen Reaktionen seinerzeit gezeigt wurde[2]). Es fragt sich bloss, welche der vorhandenen oder entstehenden Stoffe aktiviert werden. Waren dies die Alkene, so durfte man erwarten, dass sie auch mit anderen anorganischen Stoffen[3]) in Wechselwirkung treten, nicht nur mit Salpetersäure. Aus diesem Grunde untersuchten wir das Verhalten von Gemischen fettsaurer Salze mit Chloriden und Bromiden bei der Elektrolyse.

In dieser Richtung lagen vielversprechende Angaben von *H. Hofer* und *M. Moest*[4]) vor, wonach durch Elektrolyse von Kaliumcapronat mit Natriumchlorid n-Amylchlorid, von Kaliumcapronat mit Kaliumbromid n-Amylbromid „in guter Ausbeute" entstehen sollen. Belege über die Ausbeuten oder Analysen der Amylhalogenide sind freilich nicht zu finden; trotzdem sind diese Behauptungen, an denen, wie wir unten zeigen werden, kein Wort wahr ist, gutgläubig in die Lehrbücher[5]) aufgenommen worden.

Wenn *H. Erlenmeyer*[6]) eine hieher gehörige Reaktion, die Bildung von Methylbromid bei der Elektrolyse von Acetat-Bromid-Gemischen, durch das Auftreten einer organischen Persäure erklärt hat, so ändert das an den Grundlagen wenig, insofern Persäure, Alkohol und Alken einander entsprechen:

$$C_nH_{2n+1}\cdot COOOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}\cdot OH \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2O + CO_2$$

2. Elektrolyse von Propionat-Chlorid-Gemischen.

Auf Grund von Vorversuchen wurde ein Apparat gebaut, der im Anodenraum ausser der Platinanode einen Glasrührer und eine Glaskühlschlange besass, während der Kathodenraum durch die als Rohrschlange ausgebildete Kathode gekühlt wurde.

Anolyt: 75 g Propionsäure werden mit Magnesiumoxyd neutralisiert, dazu kommen 120 g Magnesiumchlorid-hexahydrat und so viel Wasser, dass das Volumen 300 cm³ ausmacht[7]).

Katholyt: gesättigte Magnesiumchloridlösung, durch gelegentlichen Zusatz von konz. Salzsäure sauer gehalten.

Anodische Stromdichte 0,3 Amp./cm².

[1]) Helv. **19**, 889 (1936), Fussnote [1]).

[2]) *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).

[3]) *Fr. Fichter* und *Paul Sutter*, Helv. **20**, 156 (1937).

[4]) A. **323**, 286 oben (1902).

[5]) *A. Moser*, Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie, 1910, S. 45; *C. J. Brockmann*, Electro-organic Chemistry, 1926, S. 69.

[6]) Helv. **8**, 795 (1925).

[7]) Die Magnesiumsalze der Salzsäure und der Propionsäure sind leicht löslich und gewähren den Vorteil hoher Konzentrationen. Die Lösung ist 3,37-n. an Propionat und 4-n. an Chlorid.

Unter diesen Umständen bilden sich, ähnlich wie bei Nitrat-Mischelektrolysen, Öltröpfchen, die zunächst noch freie Propionsäure enthalten. Die Ausbeute an dem durch Entsäuern mit 1-proz. eiskalter Natronlauge erhaltenen „Neutralöl" ist aber gering, 4—5 g unter Aufwendung von 42 Amp.-Stdn.

Beim Versuch, dieses Öl vollständig von Propionsäure zu befreien, zeigte sich eine grosse Unbeständigkeit des Körpergemisches, das schon beim Schütteln mit Wasser Chlorwasserstoff abspaltet, und das nach sorgfältigem Trocknen beim Destillieren keinen einheitlichen Siedepunkt aufweist. Nach allen Beobachtungen handelt es sich um ein Gemisch von Estern chlorierter Propionsäuren.

Derartige Körper haben z. B. *Tröger* und *Ewers*[1]) bei der Elektrolyse von α-dichlorpropionsaurem Natrium erhalten; sie betrachten ihr Produkt als α-Dichloräthyl-α-dichlorpropionsäure-ester I:

I $CH_3—CCl_2—COO—CCl_2—CH_3$

Dieser enthält 59,13% Chlor; ein im Säurerest und im Alkyl je einfach chlorierter Ester, z. B. β-Chloräthyl-β-chlorpropionsäure-ester[2]) II

II $CH_2Cl—CH_2—COO—CH_2—CH_2Cl$

würde 41,48% Chlor aufweisen.

Fraktion 2, Sdp. 142—150°:

0,1420 g Subst. gaben 0,2911 g AgCl
Gef. Cl 50,71%

Fraktion 3, Sdp. 155—168°:

0,2417; 0,1448 g Subst. gaben 0,4475; 0,2668 g AgCl
Gef. Cl 45,80; 45,55%

Die Zusammensetzung unserer Körper oder Gemische bewegt sich in ähnlichen Grenzen.

Wir kommen zum Schluss, dass nicht die erwarteten Alkylchloride oder Alken-dichloride entstanden sind, sondern dass die Mischelektrolyse von Propionat und Chlorid chlorierte Propionsäuren und deren Elektrolysenprodukte ergeben hat.

3. Elektrolyse von Propionsäure-Salzsäure-Gemischen.

Nach Erkenntnis des Verlaufs der Reaktion wählten wir Bedingungen, welche für die elektrochemische Chlorierung der Propionsäure günstiger waren, d. h. ohne Neutralisationsmittel im Anodenraum, in welchem nun stark saure Reaktion herrschte. Das abgeschiedene Öl besteht aus unveränderter Propionsäure samt ihren Chlorierungsprodukten; bei der Destillation unter vermindertem Druck wurde eine Hauptfraktion vom Sdp.$_{12\ mm}$ 95—100° erhalten, die zu weissen hygroskopischen Krystallen von β-Chlorpropion-

[1]) J. pr. [2] **58**, 121 (1898).
[2]) *Henry*, C. r. **100**, 116 (1885); J. pr. [2] **31**, 127 (1885).

säure erstarrte. Sdp.$_{13\ mm}$ 100—101°; Smp. 39,5—40°, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[1]).

0,1203; 0,1042 g Subst. gaben 0,1602; 0,1388 g AgCl

$C_3H_5O_2Cl$ Ber. Cl 32,68 Gef. Cl 32,94; 32,95%

Die Ausbeute an β-Chlorpropionsäure beläuft sich auf 10—15 g in 84 Amp.-Stdn. entsprechend 6—9% Stromausbeute. Rein chemisch lässt sich Propionsäure nur schwer chlorieren; auch dort entsteht hauptsächlich β-Chlorpropionsäure[2]).

Ein niedriger (Sdp.$_{12\ mm}$ 90—93°) siedende Fraktion des Elektrolysenprodukts enthält α-Chlorpropionsäure, nachgewiesen durch Umwandlung in Milchsäure durch Kochen mit konz. Kalilauge am Rückflusskühler. Die Milchsäure wurde in das charakteristische Zinklactat übergeführt.

0,1250; 0,2000 g Subst. verloren bei 140° 0,0232; 0,0372 g H_2O und gaben 0,0340; 0,0540 g ZnO

$Zn(C_3H_5O_3) + 2\ H_2O$ Ber. H_2O 18,17 Zn 21,98%

Gef. „ 18,47; 18,60 „ 21,75; 21,69%

4. Elektrolyse von Butyrat-Chlorid-Gemischen.

Hält man das in Beziehung auf Alkylhalogenide völlig negative Ergebnis der Propionat-Chlorid-Elektrolyse mit den Angaben von *Hofer* und *Moest* zusammen, so kann man sich vorstellen, dass die Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe erst bei den höheren Homologen der Fettsäure eintritt; darum wandten wir uns der Buttersäure zu.

Als günstigste Bedingungen für eine möglichst hohe Ölausbeute ermittelten wir eine Konzentration von 1,67-n. für Butyrat und von 2,3-n. für Chlorid, wobei während der Elektrolyse lebhaft gerührt wurde. Die Reaktion war anfänglich neutral, schlug aber im Verlauf der Elektrolyse in sauer um; Nachneutralisieren wirkt ungünstig. Die anodische Stromdichte betrug 0,33 Amp./cm², die Strommenge 64 Amp.-Stdn. auf 1 Mol Buttersäure, die Ausbeute 16 g Öl.

Da das Öl erst im letzten Drittel der Elektrolyse auftritt und da die anfänglich neutrale oder sogar alkalische Reaktion die Ausbeute vermehrt, so kommt man zum Schluss, dass sich zuerst nach der *Hofer* und *Moest*'schen elektrochemischen Alkoholsynthese Propylen und Isopropylalkohol[3]) bilden, die dann mit den bei zunehmender Chlorentwicklung entstehenden chlorierten Buttersäuren reagieren.

Dementsprechend besteht das abgeschiedene Öl aus einem Gemisch von Buttersäure, chlorierten Buttersäuren und von Estern dieser Säuren mit Isopropylalkohol; es enthält ausserdem das Produkt der *Kolbe*'schen Elektrosynthese, Hexan.

Die Säuren geben bei der fraktionierten Destillation in einer unter 12 mm Druck von 98—105° siedenden Fraktion fast reine

[1]) Smp. 40°, *Lichty*, A. **319**, 369 (1901); 41°, *Michael*, B. **34**, 4047 (1901); 40°, *Moureu*, Ann. chim. [7] **2**, 157 (1894).

[2]) *A. Michael*, B. **34**, 4049 (1901).

[3]) *Fr. Fichter* und *Adolf Bürgin*, Helv. **14**, 90 (1911).

β-Chlorbuttersäure; ihr Sdp.$_{12\ mm}$ liegt nach *Cloves*[1]) bei 98,5—99,5°.

0,1541 g Subst. gaben 0,1758 g AgCl
$C_4H_7O_2Cl$ Ber. Cl. 28,94 Gef. Cl 28,22%

Aus einem bei 92—98° (12 mm) siedenden Anteil gewannen wir mit Hilfe von Thionylchlorid das Säurechlorid und daraus mit p-Toluidin das p-Toluidid der β-Chlorbuttersäure, Smp. 115°, aus Petroläther[2]).

0,1732; 0,1083 g Subst. gaben 0,1114; 0,0726 g AgCl
$C_{11}H_{14}ONCl$ Ber. Cl 16,76 Gef. Cl 15,91; 16,58%

Die isomeren Säuren, α-Chlor- und γ-Chlorbuttersäure, haben wir nicht gefunden. In den höher siedenden Fraktionen steckt offenbar eine Dichlorbuttersäure; Sdp.$_{11\ mm}$ 120—124°, 41,56% Cl statt Ber. 45,18% Cl (für $C_4H_6O_2Cl_2$).

Die neutralen Öle, von denen allerdings nur wenig entstanden war, ergaben bei der Destillation folgende Bestandteile: Chloroform; Hexan; Buttersäure-isopropyl-ester (Fraktion 126 bis 131°); β-Chlorbuttersäure-isopropylester (Fraktion Sdp.$_{100\ mm}$ 102—122°); Dichlorbuttersäure-isopropylester (Fraktion Sdp.$_{58\ mm}$ 100—110°).

Die Buttersäure aus dem Isopropyl-butyrat wurde gefasst als Butyramid, durch Schütteln der Fraktion 126—131° mit konz. Ammoniak. Smp. 113° statt 115—116°, *H. Meyer*[3]).

Zur Identifizierung der Fraktion Sdp.$_{100\ mm}$ 102—122° wurde β-Chlorbuttersäure-isopropylester synthetisch dargestellt: Sdp.$_{13\ mm}$ 60—60,5°, D_{20}^{18} 1,017, riecht wie die entsprechende Fraktion aus der Elektrolyse, die unter 13 mm zwischen 40 und 70° übergeht, D_{18}^{18} 0,997.

0,1103; 0,1708 g Subst. gaben 0,0950; 0,1475 g AgCl
$C_7H_{13}O_2Cl$ Ber. Cl 21,55 Gef. Cl 21,31; 21,36%

Der durch Elektrolyse erhaltene Ester gab bei der Verseifung mit n. Kalilauge Isopropylalkohol und Crotonsäure.

Die Fraktion Sdp.$_{58\ mm}$ 100—110° endlich ergab bei der Analyse einen Chlorgehalt, der nahe bei dem eines Dichlorbuttersäure-isopropylesters lag:

0,2375; 0,2314 g Subst. gaben 0,3268; 0,3108 g AgCl
$C_7H_{12}O_2Cl_2$ Ber. Cl 35,63 Gef. Cl 34,04; 33,23%

Wichtiger fast als der Nachweis dieser Ester chlorierter Säuren ist die Feststellung, dass in den niedrigst siedenden Fraktionen des Neutralöls Chloroform steckt, leicht erkennbar durch den Geruch und durch glatte und reichliche Isonitrilbildung beim Schütteln mit Anilin und alkoholischer Kalilauge. Dass es im vorliegenden Fall aus Isopropylalkohol bzw. aus dem daraus an der Anode sich bildenden Aceton durch die Einwirkung von Chlor bei alkalischer Reaktion leicht entsteht, bedarf keiner weiteren Erörterung.

[1]) A. **319**, 358 (1901).
[2]) *R. Wolfenstein* und *J. Rolle*, B. **41**, 736 (1908).
[3]) M. **27**, 43 (1907).

5. Elektrolyse von Capronat-Chlorid-Gemischen.

Zur endgültigen Aufklärung des Sachverhalts bei der angeblichen Amylhalogenidbildung haben wir schliesslich die Versuche von *Hofer* und *Moest* selbst wiederholt.

Elektrolyt: 37 g Capronsäure *(Kahlbaum)*, 11,2 g Kaliumhydroxyd (neutralisiert nur zu etwa zwei Dritteln), 45 g Kaliumchlorid und so viel Wasser, dass das Volumen der wässrigen Phase 200 cm^3 ausmacht (wobei überschüssige Capronsäure obenauf schwimmt). Mit einer anodischen Stromdichte von 0,06 Amp./cm^2 (Platinanode und -kathode) wurden bei 18—20° (Kühlung durch fliessendes Wasser von aussen) 20 Amp.-Stdn. durchgesandt, worauf sich 22 g Neutralöl abschieden; unverändert zurückgewonnene Capronsäure 4,7 g.

Die entweichenden Gase lieferten in einem mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickten Absorptionsrohr 4 g Dibrompentan, Sdp. 181—186°.

0,1561 g Subst. gaben 0,2530 g AgBr

$C_5H_{10}Br_2$ Ber. Br 69,52 Gef. Br. 68,97%

Die dadurch belegte, längst bekannte[1]) Bildung von Penten-(1) bei der Capronat-Elektrolyse ist in dem hier untersuchten Zusammenhang wichtig, weil sie beweist, dass auch aus dem Capronat-Chlorid-Gemisch an der Anode der ungesättigte Kohlenwasserstoff entsteht, der auf Grund der in der Einleitung berührten Hypothese infolge von Aktivierung mit Chlor oder mit Chlorwasserstoff hätte reagieren müssen, um Chlorpentan oder Dichlorpentan zu liefern.

Das gesammelte Neutralöl von mehreren Elektrolysen, 150 g, wurde nun fraktioniert. In den niedrigst siedenden Anteilen, Sdp. 40—145°, 18 g, müsste das nach *Hofer* und *Moest* zu erwartende 1-Chlor-pentan (n-Amylchlorid) vom Sdp. $_{739,8\ mm}$ 106,6° stecken. Zwei kleine Fraktionen von ungefähr diesem Siedepunkt wurden analysiert:

Sdp. 95—97° 0,1068 g Subst. gaben 0,1212 g AgCl

$C_5H_{11}Cl$ Ber. Cl 33,28 Gef. Cl 28,07%

Sdp. 105—106° 0,1089 g Subst. gaben 0,0959 g AgCl

$C_5H_{11}Cl$ Ber. Cl 33,28 Gef. Cl 21,78%

Die gefundenen Chlorgehalte sind zu niedrig. Sie rühren aber gar nicht vom 1-Chlorpentan her, sondern auch im vorliegenden Fall von Chloroform, dessen Gegenwart durch die Isonitrilreaktion leicht und sicher erkannt wird.

Eine höhere, von 145—155° siedende Fraktion wurde untersucht in der Erwartung, dort 1,2-Dichlor-pentan (aus Penten-1 durch Addition von Chlor entstanden) zu finden:

0,1686 g Subst. gaben 0,0330 g AgCl

$C_5H_{10}Cl_2$ Ber. Cl 50,30 Gef. Cl 4,84%

Es kann also keine Rede davon sein, dass hier Dichlor-pentan vorliegt.

Der Hauptteil des Neutralöls besteht aus dem bekannten n-Dekan, Sdp. 168—172°, wovon 82 g (oder 55% des gesamten Neutralöls) erhalten wurden; oben am Dekan kam noch eine 12 g ausmachende Fraktion, vielleicht ein Ester oder Estergemisch, dessen Natur nicht entwirrt wurde.

[1]) *J. Petersen*, Z. physikal. Ch. **33**, 323 (1900).

Diese Wiederholung der Versuche von *H. Hofer* und *M. Moest* hat bewiesen, dass die Behauptung der Bildung von n-Amylchlorid unrichtig ist und vermutlich auf einer Täuschung durch das vorhandene Chloroform beruht.

6. Elektrolyse von Kaliumcapronat.

Das Auftreten von Chloroform bei der Capronat-Chlorid-Elektrolyse ist eine Überraschung, denn nach den bisherigen Bearbeitern der Capronat-Elektrolyse[1]) bildet sich dabei als einziger Alkohol der primäre n-Amylalkohol, der sicher kein Chloroform liefert. Wir haben darum die Elektrolyse von Capronat nochmals aufgenommen und dabei mehrere neue Beobachtungen gemacht.

200 g Capronsäure, durch Zusatz einer wässrigen Lösung von 48 g Kaliumhydroxyd zur Hälfte neutralisiert, wurde nach Auffüllen auf 800 cm³ zwischen Platinelektroden unter Kühlung durch fliessendes Wasser mit 100 Amp.-Stdn. elektrolysiert, bei einer anodischen Stromdichte von 0,167 Amp. cm². Der Elektrolyt wurde hierauf mit überschüssiger Lauge alkalisiert und mit Wasserdampf das Neutralöl übergetrieben, das getrocknet 90 g wog, und das unter 741 mm Druck fraktioniert wurde:

1) 32—40°, 1,5 g, Penten-(1); 2) 100—110°, 1,0 g, Aldehydgeruch; 3) 110—130°; 1 g, Pentanole; 4) 130—145°, 2 g, Pentanole + Decan; 5) 145—172°, 75 g Hauptmenge 170—172°, Decan; 6) Rückstand, 9 g, Ester.

Fraktion 1) und 2) lieferten mit Natriumbisulfit ein festes Additionsprodukt, das, mit Sodalösung zersetzt und mit Wasserdampf destilliert, eine Dimedon-Verbindung vom Smp. 103—104° ergab. *Kao* und *Yen*[2]) fanden für die Dimedon-Verbindung des n-Valeraldehyds den Smp. 104,5°.

4,435; 4,010 mg Subst. gaben 11,765; 10,645 mg CO_2 und 3,620; 3,235 mg H_2O

$C_{21}H_{32}O_4$	Ber. C 72,36	H 9,26%	
	Gef. „ 72,35; 72,40	„ 9,13; 9,08%	

Damit ist der schon von *Petersen* vermutete n-Valeraldehyd nachgewiesen.

Fraktion 3) gibt typisch die Jodoformreaktion und enthält somit einen sekundären Alkohol, neben dem als Hauptbestandteil zu erwartenden Pentanol-(1).

Wir verwandelten das Alkoholgemisch nach *T. Reichstein*[3]) in die 3,5-Dinitro-benzoate, aus deren Gemisch ausser dem bei 46° schmelzenden 3,5-Dinitrobenzoat des Pentanol-(1)[4]), ein 3,5-Dinitrobenzoat vom Smp. 90° isoliert wurde, das der Zusammensetzung nach ebenfalls einem Pentanol entspricht.

3,975 mg Subst. gaben 7,410 mg CO_2 und 1,765 mg H_2O

$C_{12}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 51,04	H 5,00%	
	Gef. „ 50,84	„ 4,97%	

Aber es handelt sich nicht um das 3,5-Dinitro-benzoat des Pentanols-(2), wie wir vermutet hatten, sondern um das des Pentanols-(3) (Diäthyl-carbinol), das nach *A. B. Böese* jr., *L. W.*

[1]) *J. Petersen*, loc. cit.; *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Helv. **10**, 869ff. (1927).
[2]) Sci. Rep. Nation. Tsing Hua Univ. [A] **1**, 185—188 (1932); C. **1932**, II, 3445.
[3]) Helv. **9**, 799 (1926).
[4]) *G. B. Malone, E. Emmet Reid*, Am. Soc. **51**, 3424 (1924), 46,4°.

Jones und *R. T. Major*[1]) bei 97° schmilzt, während der Schmelzpunkt des 3,5-Dinitro-benzoats des erwarteten Pentanols-(2) bei 62,1° liegt[2]). Wir haben uns durch Darstellung von Pentanol-(3) nach *H. J. Lucas* und *H. W. Moyse*[3]) davon überzeugt, dass die Schmelzpunktsangabe 97° stimmt, und dass der Mischschmelzpunkt mit unserem 3,5-Dinitro-benzoat bei 94° liegt.

Damit ist bewiesen, dass unter den Produkten der Elektrolyse von Capronat nicht nur der erwartete n-Amylalkohol IV, sondern auch das Diäthyl-carbinol VI = Pentanol-(3) vorkommt, dessen Bildung aus Penten-(1) III nur unter Umlagerung zu verstehen ist.

$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}COOH \rightarrow CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2OH & IV \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH(OH)\text{–}CH_3 & V \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH(OH)\text{–}CH_2\text{–}CH_3 & VI \end{cases}$$

III

Da nun aber auf Grund der Erwartung sowie auf Grund eigener Versuche weder Pentanol-(1) (IV) noch Pentanol-(3) (VI) die Jodoform-Reaktion geben, während die Fraktion 3) dies glatt tut, so folgt daraus, dass in ihr auch das isomere Pentanol-(2) (V) enthalten sein muss, dessen 3,5-Dinitrobenzoat sich nicht von den Isomeren trennen liess; dieses Pentanol-(2) verursacht die Bildung von Chloroform bei der Mischelektrolyse von Capronat und Chlorid, die *Hofer* und *Moest* zu dem Fehlschluss einer Chlorpentanbildung veranlasst hat[4]).

Die Mannigfaltigkeit der Alkohole, die sich aus Capronaten bei der Elektrolyse bilden (s. auch unten), erinnert an die Mannigfaltigkeit der aus Isovalerianaten bei der Elektrolyse entstehenden Butanole[5]) und zeigt, dass die übliche, viel zu einfache Schilderung des Verlaufs der Fettsäureelektrolyse in den Lehr- und Handbüchern die wahren Verhältnisse nicht richtig wiedergibt.

Fraktion 4) besteht der Hauptsache nach aus Pentanol-(1); das 3,5-Dinitrobenzoat schmilzt bei 46°.

3,900; 4,630 mg Subst. gaben 7,305; 8,695 mg CO_2 und 1,595; 1,910 mg H_2O
4,445; 3,810 mg Subst. gaben 0,4189; 0,3582 cm³ N_2 (25°, 721 mm)

$C_{12}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 51,04	H 5,00	N 9,93%
	Gef. „ 51,08; 51,22	„ 4,58; 4,62	„ 10,24; 10,22%

Fraktion 5), Decan, wurde nicht weiter untersucht.

Fraktion 6), der Rückstand, wurde im Einschmelzrohr mit methyl-alkoholischer Kalilauge bei 120° verseift. Das so gewonnene Neutralöl enthielt Pentanol-(1), aus n-Amyl-capronat, Sdp. 222 bis 227°, entstanden, einen Rest von Decan, und einen höher als die

[1]) Am. Soc. **53**, 3530ff. (1931).
[2]) *G. B. Malone, E. Emmet Reid*, loc. cit.
[3]) Am. Soc. **47**, 1460 (1925).
[4]) Vielleicht ist Pentanol-(2) auch die Muttersubstanz der Buttersäure, die *Fichter* und *Zumbrunn* bei der Oxydation einer Alkoholfraktion vom Sdp. 115—140° erhielten, loc. cit. S. 880.
[5]) *Fr. Fichter* und *F. Metz*, Helv. **19**, 880 (1936).

Pentanole siedenden Alkohol. Nach Verjagen des Pentanols wurde mit Methyl-magnesium-bromid in Äther behandelt, wobei sich Methan entwickelte und der vorhandene Alkohol in eine *Grignard*-Verbindung überging. Diese wurde nun durch Erhitzen auf 150° unter 12 mm Druck vom noch vorhandenen Decan befreit, und darauf mit Ammoniumchlorid zersetzt. So wurden 0,1 g Öl erhalten, das nach dem Trocknen mit Calciummetall bei einer Badtemperatur von 130–140° unter 12 mm Druck überging und die Zusammensetzung eines Nonanols oder Decanols zeigte:

4,980; 4,195 mg Subst. gaben 13,665; 11,545 mg CO_2 und 5,885; 5,030 mg H_2O

$C_9H_{20}O$	Ber. C 74,92	H 13,98%
$C_{10}H_{22}O$	Ber. „ 75,87	„ 14,02%
	Gef. „ 74,84; 75,06	„ 13,22; 13,42%

Leider war die Menge dieses Stoffes so klein, dass uns eine genauere Charakterisierung versagt blieb. Es scheint indes auf Grund dieser Beobachtung, dass bei der Elektrolyse der höheren Fettsäuren auch synthetische Alkohole vom doppelten Molekulargewicht des Alkylrestes der Säure entstehen, eine Beobachtung, die im Zusammenhang mit den eingangs erwähnten synthetischen Nitraten von grundlegender Bedeutung ist.

7. *Elektrolyse von Capronat-Bromid-Gemischen.*

Um den früheren Bearbeitern volle Gerechtigkeit angedeihen zu lassen, wurde nun auch noch ein Gemisch von Capronat und Bromid in enger Anlehnung an die Beschreibung bei *H. Hofer* und *M. Moest*[1]) sowie bei *W. v. Miller* und *H. Hofer*[2]) elektrolysiert.

Anode: Platindraht; Anodenraum: Tonzelle mit 300 cm³ n-$KC_6H_{11}O_2$-Lösung; Kathode: wasserdurchflossene Kupferkühlschlange um die Tonzelle herum; Katholyt 800 cm³ n. Kaliumbromidlösung; Temperatur im Anodenraum 18°; Stromstärke 1 Amp., anodische Stromdichte 0,28 Amp./cm²; Strommenge 20 Amp.-Stdn.

Das abgeschiedene Öl, 12 g, wurde entsäuert, gewaschen, getrocknet und destilliert. Es begann erst von 150° an zu sieden, enthielt also kein Brom-pentan; denn von allen bekannten isomeren Brom-pentanen siedet das 1-Brom-pentan am höchsten, bei 129-130° (750 mm)[3]). Die niedrigste Fraktion, 150–151°, 0,6 g, gab Isonitrilreaktion und enthielt somit Bromoform (Sdp. 151,2°).

0,2137 g Subst. gaben 0,1723 g AgBr

$CHBr_3$	Ber. Br 94,85%
$C_5H_{11}Br$	Ber. „ 52,92%
	Gef. „ 34,31%

Der Bromgehalt reicht nicht einmal an den des Brompentans, geschweige denn an den des Bromoforms heran, weil der Fraktion bereits viel Decan beigemischt ist, dessen Hauptmenge um 170° überging.

Die Siedepunkte der Dibrom-pentane liegen zwischen 190° und 219°, somit bedeutend höher.

Wir stellen also als Ergebnis aller in den Abschnitten 5 und 7 beschriebenen Versuche fest, dass die Behauptungen von *Hofer* und *Moest* über die glatte Bildung von Amylchlorid und Amylbromid

[1]) A. **323**, 285 (1902).
[2]) B. **27**, 465 (1894); **28**, 2427 (1895).
[3]) *J. v. Braun, W. Sobecki*, B. **43**, 3598 (1912).

bei der Elektrolyse von Gemischen aus Capronaten und Halogeniden falsch sind und aus der Literatur gestrichen werden müssen. Der Irrtum ist auf oberflächliche Beobachtung und auf das Auftreten von Chloroform bzw. Bromoform zurückzuführen, die ihrerseits aus dem unter anderem entstehenden Pentanol-(2) hervorgegangen sind.

8. Elektrolyse von Capronat-Nitrat-Gemischen.

Wenn die Hypothese von der Aktivierung der Alkyle oder Alkene an der Anode zu Recht bestände, so hätte man bei der Mischelektrolyse fettsaurer Salze mit Halogeniden die den Produkten der Nitrat-Mischelektrolysen entsprechenden einfachen und synthetischen (vom verdoppelten Kohlenwasserstoffrest sich ableitenden) Alkyl-halogenide und Alken-dihalogenide erwarten müssen. Derartige Stoffe sind bei keiner der untersuchten homologen Säuren aufgetreten, auch nicht bei der Capronsäure. Bevor wir aber daraus den Schluss ziehen, diese Hypothese sei zu verwerfen[1]), war noch zu prüfen, ob die Capronate bei Mischelektrolysen mit Nitraten, wie die Acetate, Propionate, Butyrate und Isovalerianate, Alkyl-nitrate und Glykol-dinitrate liefern. Darum setzten wir derartige Mischelektrolysen an, mit dem im folgenden zu schildernden Ergebnis.

Der Anolyt war in bezug auf Capronat 1,5-n.[2]), in bezug auf Nitrat 3-n.; 200 cm³ dieser Lösung kommen in eine Tonzelle, welche die Platinblechanode (1 × 7 cm), eine gläserne Kühlschlange und einen rasch laufenden Glasrührer enthält und mit 15 g Natriumbicarbonat beschickt wird. Die Anodenzelle steckt in einer weiteren Tonzelle, gefüllt mit einer an Natriumnitrat gesättigten 2-n. Natriumcarbonatlösung, die ihrerseits in einem Glasstutzen mit 2-n. Natriumcarbonatlösung steht, in welchem ein von Wasser durchströmtes Kupferschlangenrohr die Kathode bildet. Die Stromstärke beträgt 4,5 Amp., die anodische Stromdichte 0,32 Amp. cm², die Versuchsdauer 200 Minuten, die Strommenge somit 900 Amp.-Min. auf 0,3 Mol oder 50 Amp.-Stdn. auf 1 Mol Capronsäure. Durch 22 derartige Elektrolysen wurden 240 g Neutralöl gebildet, unter Verbrauch von 567,6 g Capronsäure.

Im Neutralöl steckte nur eine Spur von Aldehyd; Nitrokohlenwasserstoffe waren nicht nachweisbar. Die Gegenwart von Nitraten verrät sich durch die lebhafte Ammoniakentwicklung mit *Devarda*'scher Legierung.

Das Öl wurde mit Äther verdünnt und mit metallischem Calcium sorgfältig getrocknet; hierauf wurde der Äther abdestilliert und das Öl an einer *Widmer*-Kolonne unter 13 mm Druck fraktioniert:

1) Sdp. 40—57°, 5,2% N[3]), 26 g; 2) Sdp. 58—60°, 2,2% N, 17 g; 3) 60—66°, 1,5% N, 36 g; 4) 66—110°, 3,8% N, 69 g; 5) 110—132°, 7,0% N, 28 g; 6) Rückstand, 8,1% N, 58 g.

[1]) *Fr. Fichter* und *Paul Sutter*, Helv. **20**, 156 (1937).

[2]) Höhere Konzentrationen veranlassen Schaumbildung.

[3]) Die Stickstoffbestimmungen erlauben eine vorläufige Orientierung, zeigen aber, dass keine der Fraktionen ein unvermischtes Nitrat enthält; die Stickstoffgehalte berechnen sich für Pentanol-nitrat zu 10,53%, für Decanol-nitrat zu 6,89, für Pentandiol-dinitrat zu 14,43%.

Es ist hier ebensowenig wie bei den Nitrat-Misch-Elektrolysen der niederen Fettsäuren möglich, durch Destillation die einzelnen Stoffe sauber zu trennen; fast allen Fraktionen ist das auch bei Gegenwart von Nitrat als Hauptprodukt entstehende Decan beigemengt (seine grösste Menge findet sich in den Fraktionen 2) und 3), doch steckt auch in 1) und 4) noch davon).

Fraktion 1): 10 g davon wurden in 50 cm³ 3,5-n. methylalkoholischer Kalilauge gelöst, mit 5 g *Devarda*'scher Legierung versetzt und unter Zutropfen von 50 cm³ Wasser am Rückflusskühler gekocht (Ammoniakentwicklung). So entstanden 4 g stickstoff-freies Öl vom Sdp. 130 - 140° (neben etwas Decan), das sich als n-Pentanol-(1) erwies: 3,5-Dinitro-benzoat Smp. 46°. Andere Alkohole sind nicht nachweisbar. Dem Stickstoffgehalt nach besteht Fraktion 1) etwa zur Hälfte aus Pentanol-(1)-nitrat.

Fraktion 2): Enthält noch etwa 20% Pentanol-(1)-nitrat neben viel Decan.
Fraktion 3): Fast ausschliesslich Decan.

Fraktion 4): Ein Teil davon wurde mit Eisen und Essigsäure reduziert, mit Wasserdampf übergetrieben, mit Kaliumcarbonat ausgesalzen und mit methylalkoholischem Kali verseift. So gewannen wir einerseits Capronsäure (aus n-Pentanol-(1)-capronat) und andererseits ein Gemisch von Alkoholen und Decan, dessen niedrigst siedender Anteil, 3 g, Sdp. 130—154°, n-Pentanol-(1) enthielt (3,5-Dinitrobenzoat Smp. 46°). Eine unbedeutende Mittelfraktion, 0,5 g, Sdp. zwischen 154 und 190°, bestand fast nur aus Decan; die höchste Fraktion, 5 g, Sdp. 190—205°, enthielt aber wieder den schon bei der Elektrolyse von Kaliumcapronat allein angetroffenen höheren Alkohol (bzw. Alkoholgemisch).

Beim Kochen mit Phtalsäure-anhydrid in benzolischer Lösung wurden 2 g eines primären Alkohols vom Sdp. 195—205° isoliert.

3,910; 4,920 mg Subst. gaben 10,750; 13,505 mg CO_2 und 4,850; 6,120 mg H_2O

$C_9H_{20}O$	Ber. C 74,92	H 13,98%
$C_{10}H_{22}O$	Ber. „ 75,87	„ 14,02%
	Gef. „ 74,98; 74,86	„ 13,88; 13,91%

Die Werte stimmen auf ein Nonanol oder ein Decanol; wenn wir uns vorläufig für die Formel mit 10 C-Atomen entscheiden, so geschieht dies in der Meinung, eine derartige Annahme sei in besserer Übereinstimmung mit der Bildung von Butanol aus Propionat, von Hexanol aus Butyrat und von Octanol aus Isovalerianat (bei den entsprechenden Nitrat-Misch-Elektrolysen) als eine Formel mit 9 C-Atomen. Der im Vergleich zum primären n-Decanol (Sdp. 231°) niedrige Siedepunkt deutet auf Verzweigung der Kohlenstoffkette.

Die Aufklärung der Natur dieses höheren Alkohols wird nun wesentlich erschwert dadurch, dass wir bis jetzt kein krystallisierbares Derivat auffanden. Das auf übliche Weise dargestellte Benzoat blieb flüssig; es siedete unter 0,1 mm Druck einheitlich bei 130—131°.

4,900; 5,000 mg Subst. gaben 13,880; 14,195 mg CO_2 und 3,985; 4,115 mg H_2O

$C_{17}H_{26}O_2$	Ber. C 77,80	H 9,99%
	Gef. „ 77,14; 77,43	„ 10,21; 9,21%

Eine weitere Verwicklung bei der Entwirrung der Fraktion 4) liegt darin, dass sie ein Gemisch ist, von dem ein grösserer Teil mit Phtalsäure-anhydrid auch beim Erwärmen ohne Verdünnungsmittel nicht reagiert und somit ein tertiärer Alkohol zu sein scheint.

4,975; 4,405 mg Subst. gaben 14,110; 12,475 mg CO_2 und 6,035; 5,345 mg H_2O

$C_{10}H_{22}O$	Ber. C 75,87	H 14,02%
	Gef. „ 77,35; 77,24	„ 13,57; 13,58%
$C_{15}H_{32}O$	Ber. „ 78,86	„ 14,13%

Ob der gefundene im Vergleich mit der Formel $C_{10}H_{22}O$ zu hohe Kohlenstoffgehalt durch Beimengung eines Pentadecanols[1]) oder einfach durch Decan veranlasst ist, wagen wir nicht zu entscheiden.

Fraktion 5): Auch aus ihr wurde durch Reduktion und Verseifung ein in Wasser unlöslicher Alkohol (oder Alkoholgemisch) vom Sdp. 195—210° isoliert, von derselben Zusammensetzung wie die Alkohole der Fraktion 4).

5,130; 4,300 mg Subst. gaben 14,145; 11,875 mg CO_2 und 6,295; 5,230 mg H_2O

$C_{10}H_{22}O$	Ber. C 75,87	H 14,02%
	Gef. „ 75,20; 75,31	„ 13,73; 13,61%

Fraktion 6): Diese schwerst flüchtige Fraktion enthielt ein Glykol-dinitrat; sie lieferte nach der Reduktion beim Ausziehen mit Äther ein Pentan-diol:

5,100; 4,780 mg Subst. gaben 10,795; 10,140 mg CO_2 und 5,010; 4,730 mg H_2O

$C_5H_{12}O_2$	Ber. C 57,64	H 11,62%
	Gef. „ 57,73; 57,86	„ 10,99; 11,07%

Vermutlich liegt Pentan-diol-(1,2) vor, oder ein Gemisch isomerer Pentandiole; beim Versuch, einen Carbanilsäure-ester darzustellen, erhielten wir nur einen zähflüssigen Sirup. Wir haben diese Frage nicht weiter verfolgt; es genügte uns, festzustellen, dass aus dem Capronat-Nitrat-Gemisch bei der Elektrolyse der Ester eines Glykols entsteht, im Gegensatz zur Elektrolyse der Capronat-Chlorid- und Capronat-Bromid-Gemische.

9. Zusammenfassung.

a) Die Elektrolyse von Mischungen von Propionaten und Butyraten mit Chloriden verläuft ganz anders als die Mischelektrolysen der gleichen fettsauren Salze mit Nitraten; sie liefert weder Alkylchloride noch Alken-dichloride mit derselben oder mit verdoppelter Kohlenstoffatomzahl im Vergleich zum Alkyl der Fettsäure, sondern chlorierte Propionsäuren und chlorierte Buttersäuren sowie deren Ester, und ausserdem bei der Butyrat-Chlorid-Elektrolyse Chloroform.

b) Entgegen den in die Literatur übergegangenen Behauptungen von *H. Hofer* und *M. Moest* geben Mischungen von Capronaten mit Chloriden oder mit Bromiden bei der Elektrolyse keine Spur von Chlorpentan oder Brompentan, sondern, neben Penten, n-Decan, und n-Amyl-capronat, und als einzige halogenierte Stoffe kleine Mengen von Chloroform oder Bromoform.

[1]) Vgl. analoge Beobachtungen bei *Fr. Fichter* und *F. Metz*, Helv. **19**, 602 (1936).

c) Die Entstehung von Chloroform oder Bromoform veranlasste eine erneute und gründliche Untersuchung der Elektrolyse des n-Capronats, wobei festgestellt wurde, dass ausser den bereits bekannten Produkten (Penten-(1), Pentanol-(1), n-Decan, n-Amylcapronat) noch Pentanol-(3) und höchst wahrscheinlich Pentanol-(2) entsteht; das letztere ist verantwortlich für die Chloroform- bzw. Bromoform-Bildung. Ausserdem wurde ein Alkohol (oder Alkoholgemisch) von höherer Kohlenstoffatomzahl gefunden, ein Nonanol oder sehr viel wahrscheinlicher ein Decanol. Diese unerwarteten Ergebnisse werfen ein neues Licht auf den Verlauf der Fettsäureelektrolyse, der offenbar viel verwickelter ist, als die bisherige Literatur vermuten lässt.

d) Die Elektrolyse von Mischungen von Capronaten mit Nitraten verläuft ganz analog wie die Nitrat-Misch-Elektrolysen der Propionate, Butyrate und Isovalerianate. Die Capronat-Nitrat-Mischelektrolyse ergibt Pentanol-nitrat, Decanol-nitrat und Pentan-diol-dinitrat.

e) Man muss hieraus[1]) den Schluss ziehen, dass bei den Nitrat-Misch-Elektrolysen ganz besondere Verhältnisse vorliegen, bedingt durch eine an der Anode eintretende „Aktivierung" der Salpetersäure, ein Schluss, der durch die gleichzeitig erschienenen Arbeiten von *Valter Öhman*[2]) über die Bildung von Äthylenglykol-dinitrat und von Tetramethylenglykol-dinitrat beim Einleiten von Äthylen in elektrolysierte Salpetersäure gestützt wird. Bei unserer Versuchsanordnung entsteht das Äthylen und seine Homologen aus den fettsauren Salzen durch die Elektrolyse. Worin die Aktivierung der Salpetersäure besteht, das muss erst durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

---

[1]) und aus den Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Paul Sutter*, Helv. **20**, 156 (1937).

[2]) Z. El. Ch. **42**, 862 (1936).

Curriculum vitae.

Ich, *Rudolf Ruegg* von Basel, wurde als Sohn des Rudolf Ruegg (verstorben), Kaufmann, und seiner Gattin Martha, geb. Schait, am 4. August 1911 in Basel geboren. Ich absolvierte hier die Primarschule, das Untere Gymnasium und die Obere Realschule, wo ich 1930 das Maturitätszeugnis erwarb. Darauf begann ich mein Chemiestudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Wintersemester 1932/33 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Bis Ende Sommersemester 1934 arbeitete ich nun auf dem Gebiete der organischen Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Nachdem ich das Vorexamen in organischer Chemie abgelegt hatte, begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Dissertation über die „Elektrolysen fettsaurer Salze mit Chlorid", die im Mai 1937 ihren Abschluss fand.

Seit dem Wintersemester 1936/37 bin ich Unterrichtsassistent an der Anstalt für anorganische Chemie, nachdem ich schon im vorhergehenden Semester als Hilfsassistent tätig war.

Meine Teilexamina in Physik, physikalischer Chemie und Mathematik bestand ich bei den Herren Professoren A. Hagenbach, A. L. Bernoulli und A. Ostrowski.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, A. Hagenbach, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, O. Spiess, M. Wehrli.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein mir bewiesenes Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.